

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-272566

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)12月4日

H 01 M 6/16

A

8222-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 非水系電解液電池

⑯ 特 願 平2-71658

⑰ 出 願 平2(1990)3月20日

⑱ 発明者 古 川 修 弘 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑱ 発明者 吉 村 精 司 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑱ 発明者 高 橋 昌 利 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 西野 卓嗣 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非水系電解液電池

## 2. 特許請求の範囲

① リチウムまたはリチウム合金を活性物質とする負極と、正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータとを備えた電池であつて、

前記有機系溶媒が、少なくとも2種類の環状炭酸エステルと、高沸点溶媒とからなることを特徴とする非水系電解液電池。

② 前記2種類の環状炭酸エステルは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートから選択されたものであることを特徴とする請求項①記載の非水系電解液電池。

③ 前記高沸点溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルサルファイト、ジメチルスルホキシド、3メチル2オキサソリドンから選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項①記載の非水系電解液電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明はリチウム又はリチウム合金を活性物質とする負極と、正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、特に電解液の改良に関するものである。

## (ロ) 従来の技術

この種電池の非水系電解液を構成する溶質及び溶媒としては、種々提案されているが、例えば前記溶質としては過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)などが、また前記溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)などが知られている。

さて近年に至っては、この種電池の適用分野の拡大に伴い、電池特性の改善が要望されており、その一つとして保存特性の向上が望まれている。

ところで種々の有機系溶媒のうち、環状炭酸エ

ステル(PC、ECなど)を含む電解液は、保存特性が良好である。これは負極の表面に炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)の被膜が生成され、負極を保護するためと考えられている。しかし、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>被膜はリチウムイオンの導電性があまり良くないので、保存後の高率放電特性に問題があった。

#### (ハ) 発明が解決しようとする課題

本発明は前記問題点に鑑みてなされたものであり、この種電池の保存後における高率放電特性を向上させ、保存特性に優れた非水系電解液電池を提供しようとするものである。

#### (ニ) 課題を解決するための手段

本発明は、リチウムまたはリチウム合金を活性物質とする負極と、正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータとを備えた非水系電解液電池であって、前記有機系溶媒が、少なくとも2種類の環状炭酸エステルと、高沸点溶媒とからなることを特徴とするものである。

そして、前記2種類の環状炭酸エステルとして

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートから選択されたものを用いるのが好ましい。

そして、前記高沸点溶媒としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルサルファイト、ジメチルスルホキシド、3メチル2オキサゾリドンから選択された少なくとも1種を用いるのが好適する。

#### (ヘ) 実施例

##### (実施例1)

本発明の実施例を、第1図に示す扁平形の非水系電解液電池を基にして、以下に説明する。

リチウム金属から成る負極1は、負極集電体2の内面に圧着されており、この負極集電体2は、フェライト系ステンレス鋼(SUS430)から成る断面略コ字状の負極缶3の内底面に固着されている。上記負極缶3の周端は、ポリプロピレン製の絶縁パッキング4の内部に固定されており、絶縁パッキング4の外周には、ステンレスから成り、上記負極缶3とは反対方向に断面略コ字状を成す正極缶5が、固定されている。この正極缶5

は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートから選択されたものを用いるのが好ましい。

また、前記高沸点溶媒としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルサルファイト、ジメチルスルホキシド、3メチル2オキサゾリドンから選択された少なくとも1種を用いるのが好適する。

#### (ホ) 作用

本発明の如く、有機系溶媒が、少なくとも2種類の環状炭酸エステルと、高沸点溶媒とから構成され、ここに溶質が添加、溶解された非水系電解液を用いることにより、これら有機系溶媒の相乗効果により、保存後であっても、負極表面に緻密でしかもリチウムイオンの導電性の高い被膜が生成する。その結果、保存後における高率放電特性に優れた、非水系電解液電池を提供することができる。

ここで、前記2種類の環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネ

ートの内底面には、正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内面には、正極7が固定されている。この正極7と前記負極1との間には、電解液が含浸されたセパレータ8が介装されている。

ところで前記正極7は、次のようにして作製される。即ち、350～430℃の温度範囲で熱処理した二酸化マンガンを活性物質とし、この二酸化マンガんと、導電剤としてカーボン粉末と、結着剤としてフッ素樹脂粉末とを、85:10:5の重量比で混合する。次に、この混合物を加圧形成した後、250～350℃で熱処理して正極1を作製した。

一方、前記負極1は、リチウム圧延板を所定寸法に打抜くことにより作製した。

尚、この電池の電池径は20mm、電池厚は2.5mm、電池容量は130mAhである。

そして電解液として、プロピレンカーボネート(PC)とエチレンカーボネート(EC)と $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)の混合溶媒[PC:

EC :  $\gamma$ -BL = 30 : 30 : 40 (体積比率) に、溶質としての LiClO<sub>4</sub> を 1 モル/ℓ 溶解したものを用い、本発明電池(A)とした。

次に本発明電池(A)の優位性を調べるために、電解液組成のみ異なる比較電池(X<sub>1</sub>)、(X<sub>2</sub>)、(X<sub>3</sub>)を、作製した。

比較電池(X<sub>1</sub>)にはPCにLiClO<sub>4</sub>を1モル/ℓ溶解したもの、

比較電池(X<sub>2</sub>)にはECにLiClO<sub>4</sub>を1モル/ℓ溶解したもの、

比較電池(X<sub>3</sub>)には $\gamma$ -BLにLiClO<sub>4</sub>を1モル/ℓ溶解したもの

をそれぞれ電解液として用いている。

そして、これらの電池を用い、電池の放電特性を調べた。第2図、第3図はこれらの電池の放電特性図である。第2図は電池組立後直ちに25℃において500Ωの定抵抗で放電したときの初期特性であり、第3図は電池組立後60℃で3カ月保存した後25℃において500Ωの定抵抗で放電したときの保存特性を、それぞれ示している。

電池(B)、

ECを用いた比較電池(Y<sub>1</sub>)、

BCを用いた比較電池(Y<sub>2</sub>)、

SLを用いた比較電池(Y<sub>3</sub>)

をそれぞれ実施例1と同様にして作製した。

これら各電池を用い、電池の放電特性を前記実施例1と同様にして、比較した。

第5図、第6図は、本発明電池(B)及び比較電池(Y<sub>1</sub>)、(Y<sub>2</sub>)、(Y<sub>3</sub>)のそれぞれ初期特性、保存特性を示す電池の放電特性図である。この結果より、本発明電池(B)は、比較電池(Y<sub>1</sub>)、(Y<sub>2</sub>)、(Y<sub>3</sub>)に比べて、優れた保存特性を示すことがわかる。

#### (実施例3)

電解質の溶質としてLiPF<sub>6</sub> (1モル/ℓ)を用い、溶媒としてプロピレンカーボネート(PC)とブチレンカーボネート(BC)と3-メチル-2-オキサゾリドン(3Me-2Ox)の混合溶媒[PC:BC:3Me-2Ox=30:30:40(体積比率)]を用いた本発明電池

第2図、第3図より、初期特性には差異が見られないが、保存後の特性即ち保存特性を見ると、本発明電池(A)の優位性が認められる。これは、2種類の環状炭酸エステルと1種類の高沸点溶媒を混合することにより、負極表面において緻密で且つリチウムイオンの導電性の高い被膜が生成することに基づくと考えられる。

次に、本発明電池(A)において、PCとECと $\gamma$ -BLの混合比率を変化させた時の、60℃で3カ月した後の放電容量の変化を調べた。この結果を、第4図に示す。第4図より、環状炭酸エステルに加える $\gamma$ -BLの量は10~60VOL%が望ましいことがわかる。この傾向は、他の高沸点溶媒を用いた場合にも、同様に観察された。

#### (実施例2)

電解質の溶質としてLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (1モル/ℓ)を用い、溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とブチレンカーボネート(BC)とスルホラン(SL)の混合溶媒[EC:BC:SL=30:30:40(体積比率)]を用いた本発明

(C)、

PCを用いた比較電池(Z<sub>1</sub>)、

BCを用いた比較電池(Z<sub>2</sub>)、

3Me-2Oxを用いた比較電池(Z<sub>3</sub>)

をそれぞれ実施例1と同様にして作製した。

そして、これら各電池を用い、電池の放電特性を、前記実施例1と同様にして、比較した。

第7図、第8図は本発明電池(C)及び比較電池(Z<sub>1</sub>)、(Z<sub>2</sub>)、(Z<sub>3</sub>)の、それぞれ初期特性、保存特性を示す電池の放電特性図である。この結果より、本発明電池(C)は、比較電池(Z<sub>1</sub>)、(Z<sub>2</sub>)、(Z<sub>3</sub>)に比べて、優れた保存特性を示すことがわかる。

#### (ト) 発明の効果

以上詳述したように、本発明によれば、長期保存においても負極表面上に緻密なリチウムイオン導電性の被膜が生成するため、保存後においても放電特性の低下を抑制することができるものであり、この種非水系電解液電池の保存特性を飛躍的に向上させることができるという効果を奏し、その

工業的価値は極めて大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の非水系電解液電池の縦断面図、第2図及び第3図は電池の放電特性図であり、第2図は初期特性を示す図、第3図は保存特性を示す図、第4図は溶媒の混合比率と保存後の放電容量の関係を示す図、第5図及び第6図は電池の放電特性図であり、第5図は初期特性を示す図、第6図は保存特性を示す図、第7図及び第8図は電池の放電特性図であり、第7図は初期特性を示す図、第8図は保存特性を示す図である。

1…負極、2…負極集電体、3…負極蓋、4…絶縁パッキング、5…正極蓋、6…正極集電体、7…正極、8…セパレータ、

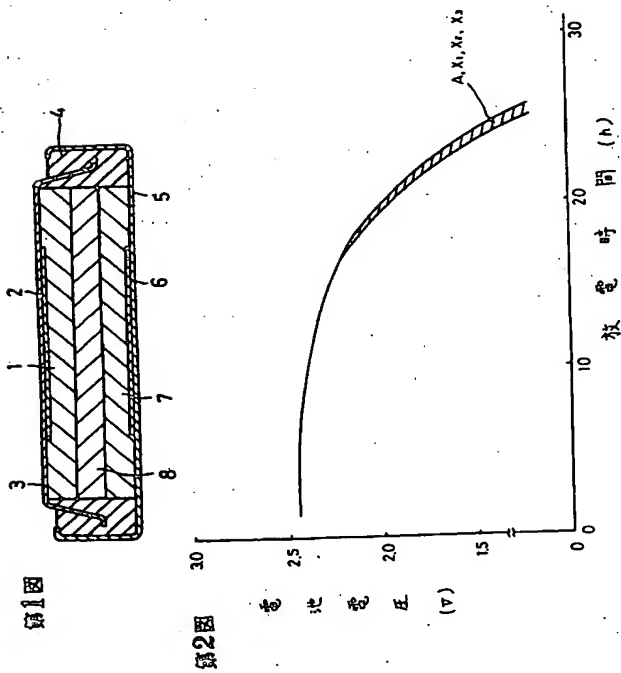
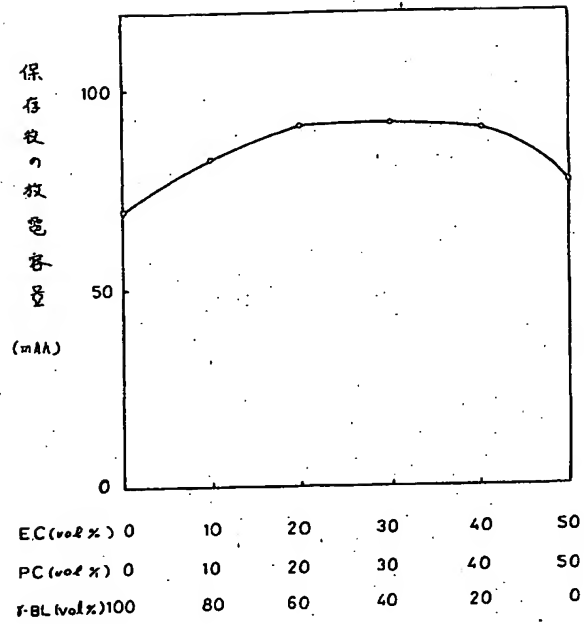
A, B, C…本発明電池、

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, …比較電池。

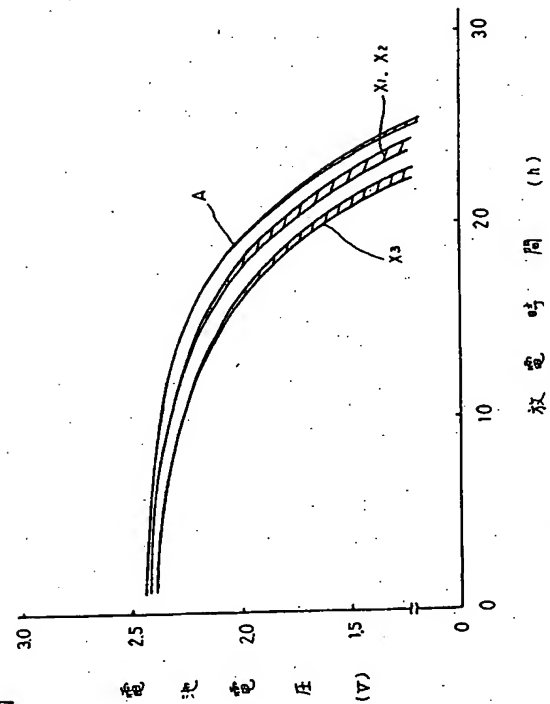
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓朗(外2名)

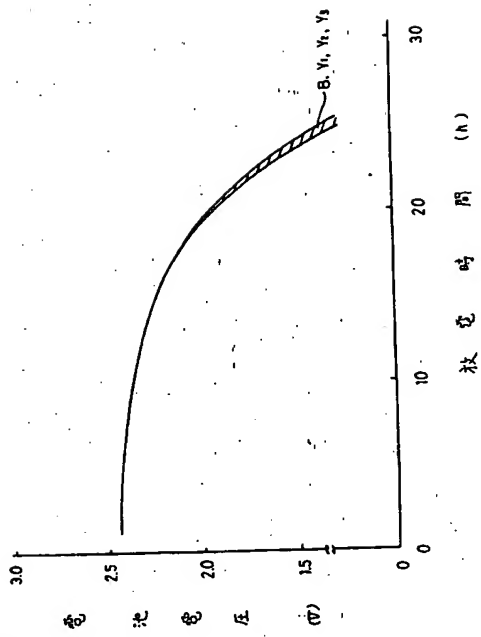
第4図



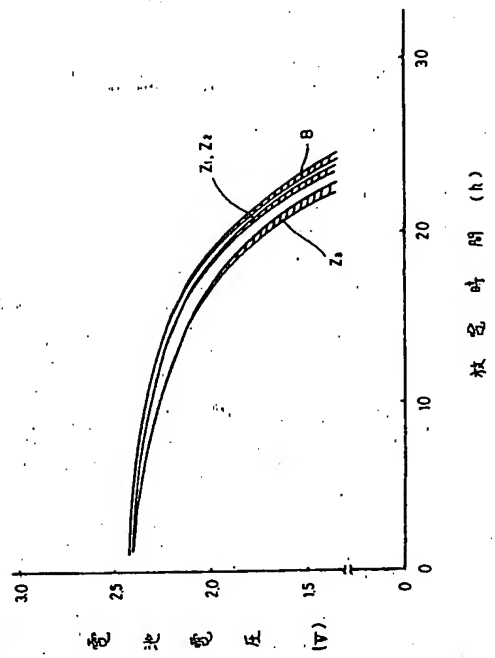
第3図



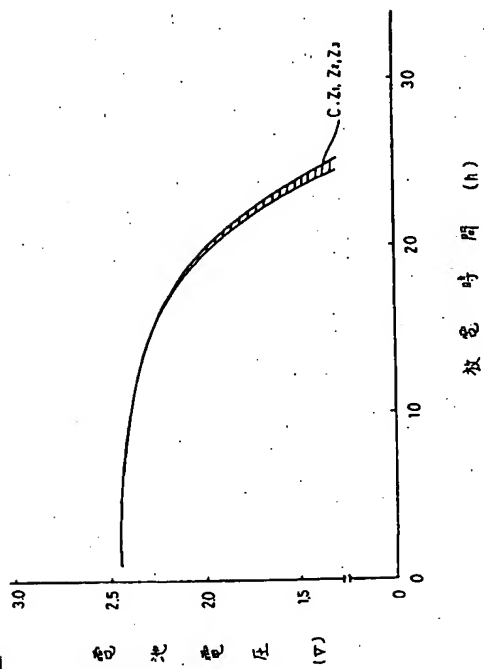
第5圖



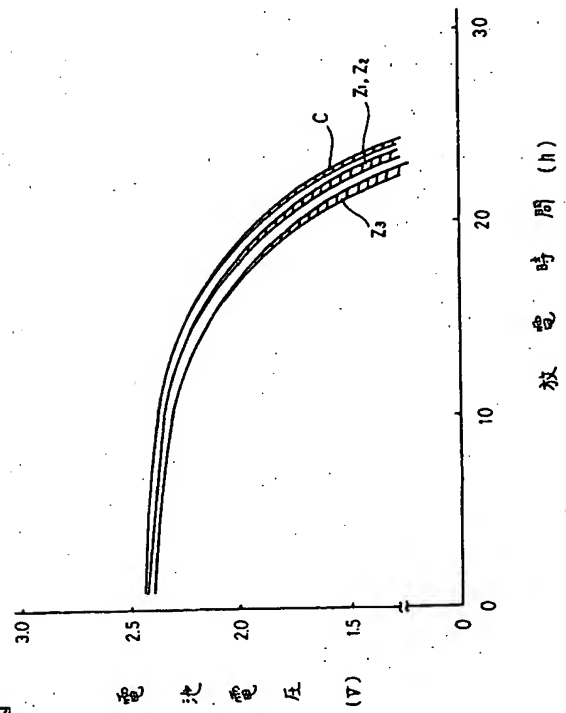
第6圖



第7圖



第8圖



3-272566

## Specification

### 1. Title of the Invention

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### 2. Claims

(1) A battery comprising a negative electrode made of lithium or lithium alloy as an active material, a positive electrode, a non-aqueous electrolyte made of a solute and an organic solvent and a separator, wherein the organic solvent is made of at least two cyclic carboxylic acid esters and a high boiling solvent.

(2) The non-aqueous electrolyte battery as described in Claim (1), wherein the two cyclic carboxylic acid esters are selected from the group consisting of ethylene carbonate, propylene carbonate and butylene carbonate.

(3) The non-aqueous electrolyte battery as described in Claim (1), wherein the high boiling solvent comprises at least one selected from the group consisting of  $\gamma$ -butyrolactone, sulfolane, dimethyl sulfite, dimethyl sulfoxide and 3-methyl-2-oxazolidone.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### (a) Industrial Field of Application

The present invention relates to improvements in a non-aqueous electrolyte battery comprising a negative electrode made of lithium or lithium alloy as an active material,

a positive electrode and a non-aqueous electrolyte made of a solute and an organic solvent, particularly in the electrolyte.

(b) Related Art

As the solute and solvent constituting the non-aqueous electrolyte for this type of a battery there have been various compounds. Known examples of the aforementioned solute include lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ), lithium tetrafluoroborate ( $\text{LiBF}_4$ ), lithium trifluoromethane sulfonate ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), etc. Known examples of the aforementioned solvent include propylene carbonate (PC), 1,2-dimethoxyethane (DME),  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL), etc.

In recent years, with the extension of the field to which this type of a battery is applied, it has been desired to improve battery performances. One of the battery performances to be improved is storage properties.

Electrolytes comprising a cyclic carboxylic acid ester (PC, EC, etc.) among these organic solvents exhibit good storage properties. This is thought because a film of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) is formed on the surface of the negative electrode to protect the negative electrode. However, since the lithium ion conductivity of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  film is not too good, the resulting battery leaves something to be desired in high rate discharge performance after storage.

(c) Problems that the Invention is to Solve

The invention has been worked out in the light of the

aforementioned problems. An aim of the invention is to provide a non-aqueous electrolyte battery having an enhanced high rate discharge performance after storage and hence excellent storage properties.

(d) Means for Solving the Problems

The invention concerns a non-aqueous electrolyte battery comprising a negative electrode made of lithium or lithium alloy as an active material, a positive electrode, a non-aqueous electrolyte made of a solute and an organic solvent and a separator, wherein the organic solvent is made of at least two cyclic carboxylic acid esters and a high boiling solvent.

As the at least two cyclic carboxylic acid esters there are preferably used those selected from the group consisting of ethylene carbonate, propylene carbonate and butylene carbonate.

As the high boiling solvent there is preferably used at least one selected from the group consisting of  $\gamma$ -butyrolactone, sulfolane, dimethyl sulfite, dimethyl sulfoxide and 3-methyl-2-oxazolidone.

(e) Action

As in the invention, when a non-aqueous electrolyte having a solute incorporated and dissolved in an organic solvent formed by at least two cyclic carboxylic acid esters and a high boiling solvent is used, these organic solvents exert a synergistic effect of forming a dense film having a high



lithium ion conductivity on the surface of the negative electrode even after storage. As a result, a non-aqueous electrolyte battery having an excellent high rate discharge performance after storage can be provided.

As the two cyclic carboxylic acid esters there are preferably used those selected from the group consisting of ethylene carbonate, propylene carbonate and butylene carbonate.

As the high boiling solvent there is preferably used at least one selected from the group consisting of  $\gamma$ -butyrolactone, sulfolane, dimethyl sulfite, dimethyl sulfoxide and 3-methyl-2-oxazolidone.

(f) Example

[Example 1]

An example of the invention will be described with reference to a flat non-aqueous electrolyte battery shown in Fig. 1.

A negative electrode 1 made of metallic lithium is contact-bonded to the inner surface of a negative collector 2 which is contact-bonded to the inner bottom surface of a negative electrode can 3 having a substantially U-shaped section made of a ferrite-based stainless steel (SUS430). The peripheral edge of the aforementioned negative electrode can 3 is fixed to the interior of an insulating packing 4 made of polypropylene to the periphery of which a positive electrode

can 5 made of stainless steel which has a substantially U-shaped section facing in the direction opposite that of the negative electrode can 3 is fixed. To the inner bottom surface of the positive electrode can 5 is fixed a positive collector 6 to the inner surface of which a positive electrode 7 is fixed. A separator 8 impregnated with an electrolyte is provided interposed between the positive electrode 7 and the aforementioned negative electrode 1.

The aforementioned positive electrode 7 is prepared as follows. In some detail, manganese dioxide which had been subjected to heat treatment at a temperature of from 350 °C to 430°C was used as an active material. This manganese dioxide, a carbon powder as an electrically-conducting material and a fluororesin powder as a binder were then mixed at a weight ratio of 85 : 10 : 5. Subsequently, the mixture was pressured-molded, and then subjected to heat treatment at a temperature of from 250°C to 350°C to prepare the positive electrode 1.

Separately, the negative electrode 1 was prepared by punching a rolled lithium plate into a predetermined size.

The battery thus prepared had a diameter of 20 mm, a thickness of 2.5 mm and a capacity of 130 mAh.

As the electrolyte there was used one having  $\text{LiClO}_4$  dissolved as a solute in a 30 : 30 : 40 (by volume) mixture of propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC) and  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL) in a proportion of 1 mol/l. Thus, an

inventive battery (A) was prepared.

Subsequently, in order to examine the superiority of the inventive battery (A), comparative batteries ( $X_1$ ), ( $X_2$ ) and ( $X_3$ ) which differ from the inventive battery (A) only in the formulation of electrolyte were prepared.

As the electrolyte there was used one having  $\text{LiClO}_4$  dissolved in PC in a proportion of 1 mol/l for the comparative battery ( $X_1$ ), one having  $\text{LiClO}_4$  dissolved in EC in a proportion of 1 mol/l for the comparative battery ( $X_2$ ) and one having  $\text{LiClO}_4$  dissolved in  $\gamma$ -BL in a proportion of 1 mol/l for the comparative battery ( $X_3$ ).

These batteries were then examined for discharge performance. Figs. 2 and 3 each illustrate the discharge performance of these batteries. Fig. 2 illustrates the initial performance of the batteries which have been discharged with a constant resistivity of 500  $\Omega$  at 25°C immediately after assembly. Fig. 3 illustrates the storage properties of the batteries which have been discharged with a constant resistivity of 500  $\Omega$  at 25°C after 3 months of storage at 60°C since assembly.

As can be seen in Figs. 2 and 3, there can be recognized no difference in initial performance between the inventive battery and the comparative batteries. However, the performances after storage, i.e., storage properties show that the inventive battery (A) is superior to the comparative

batteries. This is thought attributed to the mechanism that the mixing of two cyclic carboxylic acid esters with one high boiling solvent makes it possible to form a dense film having a high lithiumion conductivity on the surface of the negative electrode.

Subsequently, the inventive battery (A) was examined for the change of discharge capacity after 3 months of storage at 60°C with the change of mixing ratio of PC, EC and  $\gamma$ -BL. The results are shown in Fig. 4. As can be seen in Fig. 4, it is desirable that the amount of  $\gamma$ -BL to be added to the cyclic carboxylic acid ester be from 10 to 60 vol-%. A similar trend was observed when other high boiling solvents were used.

[Example 2]

An inventive battery (B) was prepared from  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (1 mol/l) as a solute and a 30 : 30 : 40 mixture (by volume) of ethylene carbonate (EC), butylene carbonate (BC) and sulfolane (SL) as a solvent in the same manner as in Example 1.

Comparative batteries ( $Y_1$ ), ( $Y_2$ ) and ( $Y_3$ ) were prepared from EC, BC and SL, respectively, in the same manner as in Example 1.

These batteries were then compared in discharge performance in the same manner as in Example 1.

Figs. 5 and 6 illustrate the discharge performance of batteries indicating the initial performance and the storage properties, respectively, of the inventive battery (B) and the

comparative batteries ( $Y_1$ ), ( $Y_2$ ) and ( $Y_3$ ). As can be seen in these results, the inventive battery (B) exhibits excellent storage properties as compared with the comparative batteries ( $Y_1$ ), ( $Y_2$ ) and ( $Y_3$ ).

[Example 3]

An inventive battery (C) was prepared from  $\text{LiPF}_6$  (1 mol/l) as a solute and a 30 : 30 : 40 mixture (by volume) of propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC) and 3-methyl-2-oxazolidone (3Me-2Ox) as a solvent in the same manner as in Example 1.

Comparative batteries ( $Z_1$ ), ( $Z_2$ ) and ( $Z_3$ ) were prepared from PC, BC and 3Me-2Ox, respectively, in the same manner as in Example 1.

These batteries were then compared in discharge performance in the same manner as in Example 1.

Figs. 7 and 8 illustrate the discharge performance of batteries indicating the initial performance and the storage properties, respectively, of the inventive battery (C) and the comparative batteries ( $Z_1$ ), ( $Z_2$ ) and ( $Z_3$ ). As can be seen in these results, the inventive battery (C) exhibits excellent storage properties as compared with the comparative batteries ( $Z_1$ ), ( $Z_2$ ) and ( $Z_3$ ).

(g) Advantage of the Invention

As described in detail above, in accordance with the invention, a dense lithium ionically-conductive film can be

formed on the surface of the negative electrode even after prolonged storage, making it possible to inhibit the deterioration of discharge performance even after storage and hence drastically enhance the storage properties of this type of a non-aqueous electrolyte battery. This effect has an extremely great industrial value.

#### 4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a longitudinal sectional view of a non-aqueous electrolyte battery of the invention;

Figs. 2 and 3 each illustrate the discharge performance of batteries wherein Fig. 2 illustrates the initial performance of the batteries and Fig. 3 illustrates the storage properties of the batteries;

Fig. 4 illustrates the relationship between the mixing ratio of solvents and the discharge performance after storage;

Figs. 5 and 6 each illustrate the discharge performance of batteries wherein Fig. 5 illustrates the initial performance of the batteries and Fig. 6 illustrates the storage properties of the batteries; and

Figs. 7 and 8 each illustrate the discharge performance of batteries wherein Fig. 7 illustrates the initial performance of the batteries and Fig. 8 illustrates the storage properties of the batteries.

1 ... Negative electrode; 2 ... Negative collector; 3 ... Negative electrode can; 4 ... Insulating packing; 5 ...

Positive electrode can; 6 ... Positive collector; 7 ...

Positive electrode; 8 ... Separator

A, B, C ... Inventive battery

$X_1, X_2, X_3, Y_1, Y_2, Y_3, Z_1, Z_2, Z_3$  ... Comparative battery